

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click **Display Selected**.
- To print/save clean copies of selected records from browser click **Print/Save Selected**.
- To have records sent as hardcopy or via email, click **Send Results**.

☒ Select All  
☒ Clear Selections

**Print/Save Selected**

**Send Results**

**Format**

**Display Selected**  

# 1. ☒ 3/19/1

012470842      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-276950/199923

XRAM Acc No: C99-081248

## **Reduction of dioxin emission from technical plant e.g. incinerator or sintering plant**

Patent Assignee: SIEMENS AG (SIEI )

Inventor: FISCHER S; PAJONK G; WITZEL F

Number of Countries: 024    Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date    |
|------------|------|----------|-------------|------|---------|
| WO 9913971 | A1   | 19990325 | WO 98EP5766 | A    | 1998091 |
| EP 908222  | A1   | 19990414 | EP 97116106 | A    | 1997091 |

Priority Applications (No Type Date): EP 97116106 A 1997

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| WO 9913971 | A1   | G   | 19 | B01D-053/86 |              |

Designated States (National): JP KR NO RU US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI NL PT SE

EP 908222      A1 G

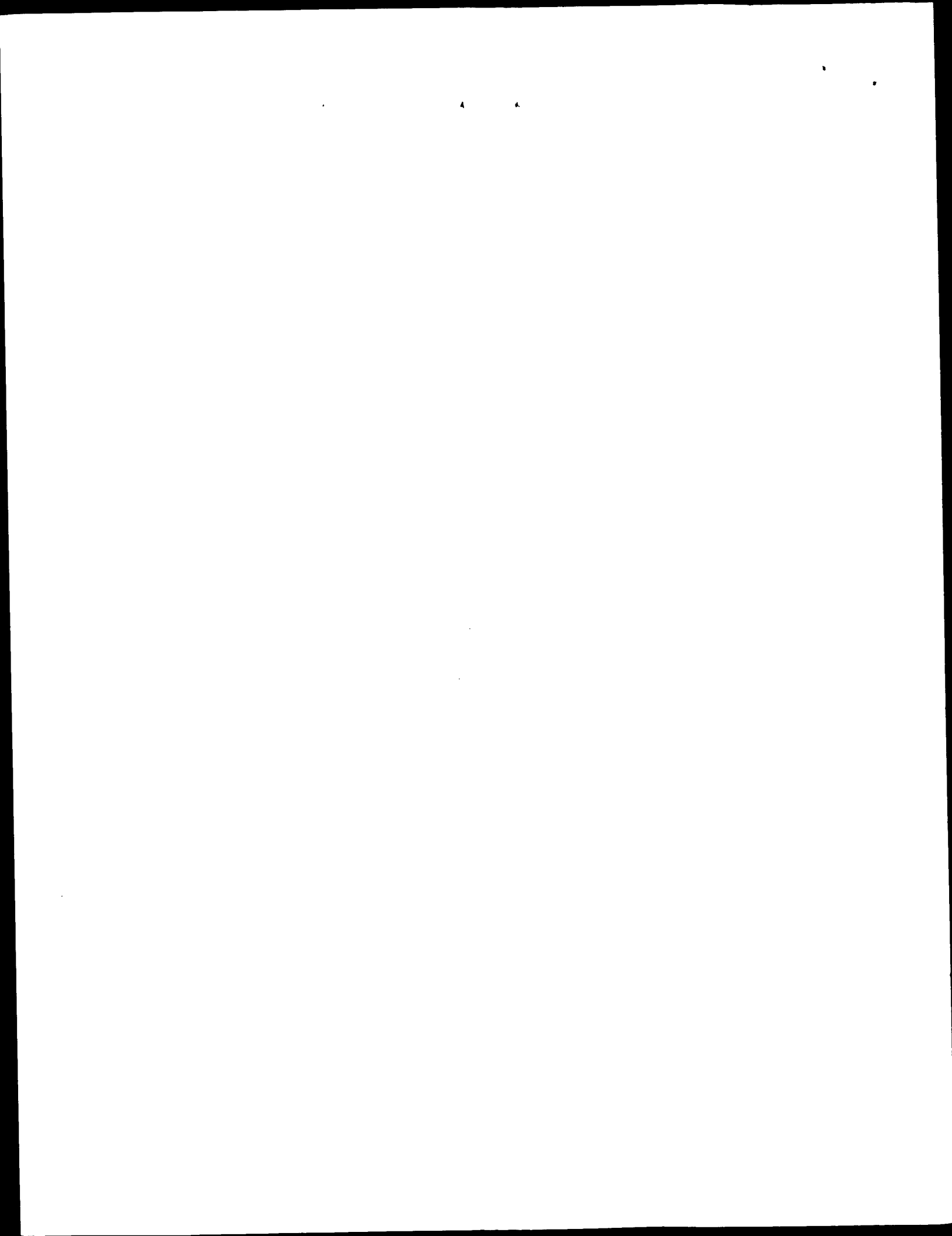
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR NL PT SE

Abstract (Basic): WO 9913971 A1

NOVELTY - An additive (I) acting as adsorbent for catalytically active for the oxidation of dioxins is temperature reduction of the dioxin content of waste plant, especially a refuse incinerator or sintering

USE - The process is used for reducing dioxin emission

ADVANTAGE - An existing process for removing dioxin from station or refuse incinerator waste gases at temperature 250degreesC (by scrubbing with acid, removing dust with



electrofilters and catalytic decomposition) is not e  
Adsorbents are useful with sintering plants but have  
a few cycles. The use of a combined adsorbent and ca  
difficulty and is much more effective and cost-effec  
at low temperatures, requires less additive than usu  
and hence waste disposal costs.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows si  
electrofilter and filtering plant.

Sintering plant (1)

Sintering belt (2)

Waste gas exhaustion (3)

Waste gas pipe (5)

Suction fan giving required low pressure (6)

Electrofilter (7)

Filter plant (8)

Additive (9)

Pneumatic compressors (10)

Parallel cloth filters (11)

Suction fans (13)

Transfer of some filter dust to waste gas stream

Discharge of some filter dust to purification pr

Discharge of additive (18)

Flue (20)

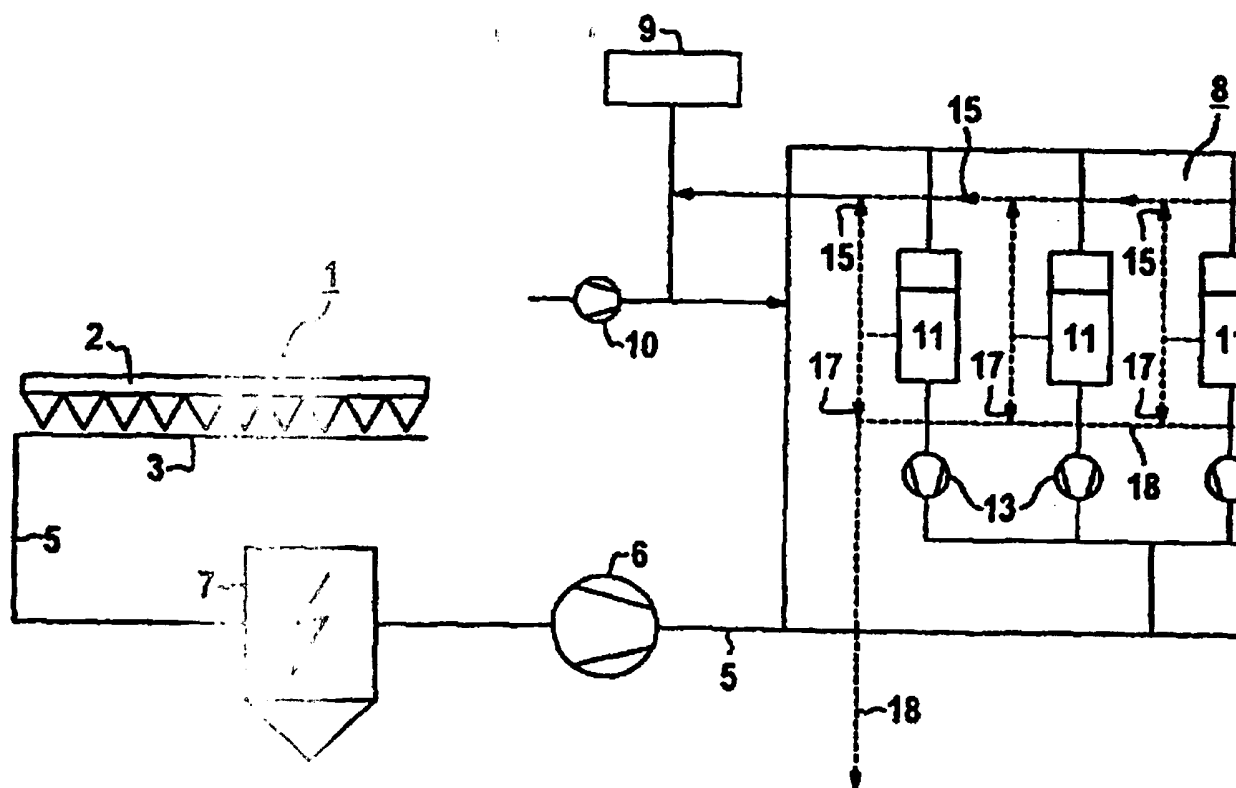
pp; 19 DwgNo 1/1

#### Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ENVIRONMENT - Pollution Contr  
the form of a suspension. Carbon may also be added t

INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Additive: (I) cc  
metal, aluminum, tin and/or silicon oxide(s) in the  
specific surface area of over 30 m<sup>2</sup>/g, preferably ov





Title Terms: REDUCE; DIOXIN; EMIT; TECHNICAL; PLANT; REF  
SINTER; SINTER

Derwent Class: E13; J01

International Patent Class (Main): B01D-053/86

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E06-A03; E11-Q01; J01-X

Chemical Element Codes (M3):

\*01\* D02 D29 D230 H6 H602 H609 H643 M280 M320 M412 M  
M5 M10 M750 M904 M905 N163 N514 Q431 Q436 Q439  
03

Ring Index Numbers: ; 03441

Specific Compound Numbers: R03262-K; R03262-X

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 10 -0-0-0-CL, REM

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2002 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

☒ Select All

☐ Clear Selection

Save Selected

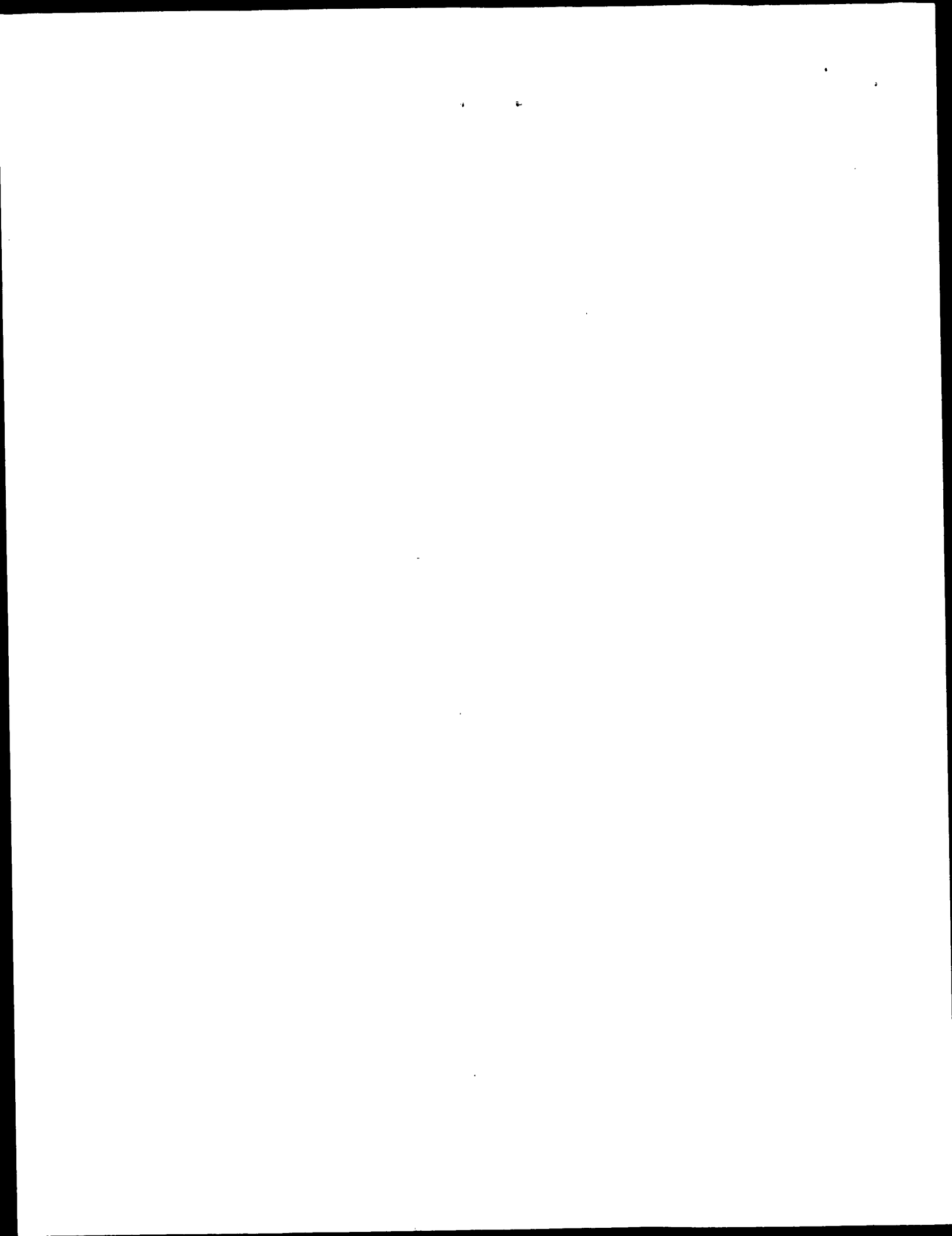
Send Results

Display Selected

**Format**

Full

© 2002 The Dialog Corporation plc



ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

B



BE 1008097A

NUMERO DE PUBLICATION : 1008097A6

NUMERO DE DEPOT : 09400229

Classif. Internat. : B01D C22B

Date de délivrance le : 16 Janvier 1996

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 28 Février 1994 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE Association sans but lucratif - Vereniging zonder winstoogmerk  
rue Montoyer 47, B-1040 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)s par : LACASSE Lucien, CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES A.S.B.L.,  
Rue Ernest Solvay, 11 - B 4000 LIEGE.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE DESTRUCTION DES OXYDES D'AZOTE DES FUMEES  
D'AGGLOMERATION DES MINERAIS DE FER.

INVENTEUR(S) : Brouhon Jean-Marc, route de Tohogne 1, B-6940 Barvaux (BE); Josis Christian, Beauregard 20 bis, B-4130 Esneux (BE); Tusset Vittorino, rue du Roi Albert 42, B-4680 Oupeye (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 16 Janvier 1996  
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE  
Secrétaire d'administration

Procédé de destruction des oxydes d'azote des fumées d'agglomération des minerais de fer.

La présente invention concerne un procédé de destruction des oxydes  
5 d'azote des fumées d'agglomération des minerais de fer.

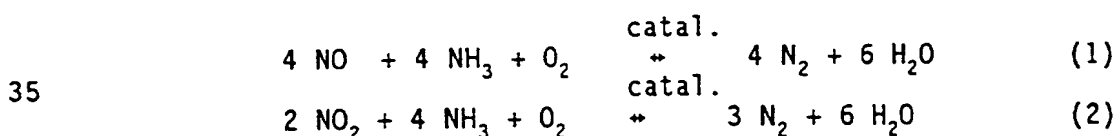
Il convient de préciser d'emblée que le terme d'agglomération comprend  
aussi bien l'agglomération sur grille, que d'autres techniques de prépa-  
ration de minerais de fer, en particulier la pelletisation.

10

Le processus d'agglomération proprement dit consiste essentiellement à  
déposer sur une grille mobile un mélange de minerai de fer et de combus-  
tible solide, généralement du poussier de coke, à enflammer cette couche  
à sa surface supérieure et à aspirer de l'air à travers le mélange pour  
15 faire progresser la combustion sur toute l'épaisseur de la couche. En  
raison du mouvement continu de la grille, la zone de combustion, habituel-  
lement appelée front de flamme, forme sensiblement un plan incliné vers  
le bas dans le sens du déplacement de la grille. En fin d'opération, on  
obtient un gâteau aggloméré de minerai de fer qui, concassé et criblé,  
20 constitue une charge de qualité pour les hauts-fourneaux.

Cette technique, largement utilisée, nécessite d'énormes quantités d'air,  
aspirées par des boîtes à vent disposées sous la grille mobile, et en-  
traîne par conséquent la production de très grands volumes de fumées.  
25 Celles-ci contiennent notamment des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et de soufre ( $\text{SO}_2$ )  
provenant de la combustion du poussier de coke, en des quantités qui  
peuvent dépasser les limites imposées par les réglementations de  
protection de l'environnement.

30 Il est actuellement bien connu de réduire les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  de ces  
fumées au moyen d'ammoniac, en présence d'un catalyseur approprié. Ces  
réactions de réduction s'écrivent de manière simplifiée :





On utilise pour ces réactions des catalyseurs conventionnels, bien connus dans la technique, tels que le platine, les oxydes de vanadium ( $V_2O_5$ ), de tungstène ( $WO_3$ ) ou de molybdène ( $MoO_3$ ) sur un support de  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ou  $SiO_2$ . Ces catalyseurs sont très coûteux. De plus, ils sont utilisés sous  
5 la forme de lits catalytiques généralement fixes; ceux-ci se colmatent progressivement et ils doivent être périodiquement régénérés ou renouvelés.

Par ailleurs, il est connu de recycler au moins une partie des fumées  
10 d'agglomération, généralement dans la bande d'agglomération elle-même, pour récupérer notamment leur chaleur sensible ou certains de leurs composants. Un tel recyclage ne provoque en général pas de destruction systématique des oxydes d'azote.

15 La présente invention a pour objet de proposer un procédé de destruction des oxydes d'azote ( $NO_x$ ) des fumées d'agglomération des minerais de fer qui ne présente pas les inconvénients ou les limitations précitées. Au contraire, le procédé proposé assure une destruction pratiquement totale des oxydes d'azote des fumées, tout en utilisant un catalyseur peu coûteux  
20 et en assurant un renouvellement permanent du lit catalytique.

Le procédé de l'invention est basé sur de récents travaux du demandeur, qui ont montré que, dans certaines conditions, le minerai de fer aggloméré constituait un catalyseur très efficace pour les réactions de réduction  
25 des oxydes d'azote indiquées plus haut.

Conformément à la présente invention, un procédé de destruction des oxydes d'azote des fumées d'agglomération des minerais de fer, dans lequel on recycle à l'agglomération au moins une partie desdites fumées, est  
30 caractérisé en ce que l'on introduit de l'ammoniac dans lesdites fumées et en ce que l'on recycle lesdites fumées dans une zone de la couche agglomérée dont la température de surface est inférieure à  $400^\circ C$ .

Selon la composition des fumées, il peut être nécessaire d'ajouter également  
35 de l'oxygène en quantité appropriée pour permettre le déroulement des réactions (1) (2) précitées.

L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) peut être introduit sous forme gazeuse, soit seul soit en mélange avec d'autres constituants, par exemple dans des gaz de cokerie. Il peut être injecté directement dans lesdites fumées recyclées; il peut également être apporté par tout moyen approprié, par exemple par impré-  
5 gnation du minerai aggloméré, par pulvérisation d'une solution ammoniacale dans les fumées ou par pulvérisation sur la surface supérieure de la couche agglomérée, ou encore par dépôt sur cette surface de substances contenant de l'ammoniac ou susceptibles d'en dégager.

10 L'oxygène peut également être injecté dans lesdites fumées recyclées sous forme gazeuse, soit à l'état industriellement pur soit en mélange avec d'autres constituants, notamment dans l'air ou un air enrichi.

Sous l'effet de l'aspiration, le mélange de fumées d'ammoniac et d'oxygène  
15 pénètre dans la partie supérieure de la couche de minerai, c'est-à-dire la partie qui est située à l'arrière du front de flamme. Cette partie de la matière est déjà agglomérée et elle se refroidit rapidement sous l'effet du flux gazeux qui la traverse.

20 Dans le sens de progression de la grille d'agglomération, la température de la surface supérieure de la couche de matières passe par un maximum, dans sa partie située sous la hotte d'allumage, puis elle décroît progressivement à mesure que le front de flamme descend à travers la couche. Elle peut décroître ainsi jusqu'à une valeur inférieure à  $100^\circ\text{C}$ , et  
25 pratiquement jusqu'à la température ambiante.

Suivant une mise en oeuvre particulière, on aspire ce mélange dans une zone de la couche agglomérée dans laquelle la température superficielle est comprise entre  $350^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Dans ces zones, la partie agglomérée  
30 de la couche de matières présente une épaisseur suffisante pour que les réactions (1) (2) de réduction des oxydes d'azote puissent s'y produire, au contact des substances faisant office de catalyseur. Ces substances sont essentiellement l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et les ferrites de chaux, produits par l'agglomération des minerais de fer.

35

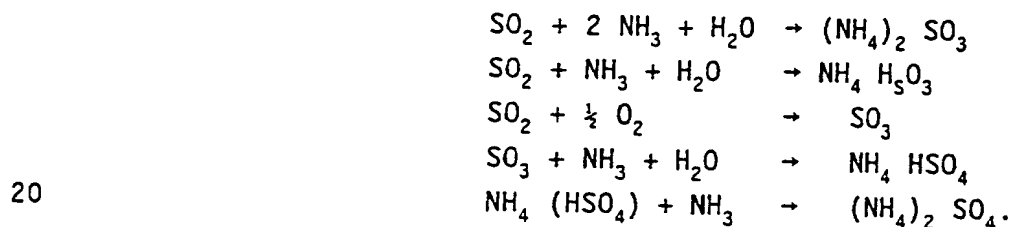
Il peut être avantageux d'aspirer ce mélange dans une zone où la surface supérieure est relativement froide, par exemple inférieure à  $200^\circ\text{C}$ . Dans

une telle zone, la couche agglomérée présente pratiquement son épaisseur maximale et la durée de contact du mélange gazeux avec le catalyseur est importante. Les réactions précitées peuvent ainsi se dérouler dans des conditions optimales de temps et de température.

5.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, on règle la quantité d'ammoniac en fonction de la teneur en  $\text{NO}_x$  des fumées recyclées, de telle façon que le mélange gazeux présente, dans la zone de réaction, un rapport molaire  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  compris entre 0,6 et 0,9. Ce réglage implique la mesure de  
10 la teneur en  $\text{NO}_x$  des fumées. Dans ces conditions, la quantité de  $\text{NH}_3$  résiduel dans l'effluent gazeux est comprise entre 1 et 5 ppm.

Parallèlement à la destruction des  $\text{NO}_x$ , le procédé de l'invention permet de réaliser un abaissement des teneurs en  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$ , notamment par les  
15 réactions suivantes :



Ces réactions se déroulent également à une température inférieure à  $300^\circ\text{C}$ . Elles transforment les oxydes de soufre  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$  en sulfite et sulfate d'ammonium. De cette manière, le point de rosée acide des fumées peut  
25 également être notablement abaissé.

D'autres réactions secondaires favorables, notamment avec les composés fluorés comme l'acide fluorhydrique, sont également obtenues.

30 Le procédé de l'invention présente plusieurs avantages intéressants par rapport aux techniques connues. Il ne nécessite pas l'emploi de catalyseurs spéciaux coûteux; au contraire, il utilise les propriétés catalytiques du lit aggloméré lui-même, qui est évidemment disponible gratuitement sur place. De plus, le mouvement de la grille d'agglomération  
35 assure le renouvellement permanent du lit catalytique, supprimant ainsi tout risque de colmatage comme il en existe dans les lits fixes.

Le procédé de l'invention n'est pas limité aux variantes qui viennent d'être exposées. Il englobe notamment toute modification ou adaptation que pourrait y apporter un homme du métier, telle que le recyclage des fumées dans la zone de refroidissement d'une installation d'agglomération ou le

5 recyclage de ces fumées dans un lit de pellets de minerai au lieu d'une couche d'aggloméré.

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de destruction des oxydes d'azote des fumées d'agglomération des minerais de fer, dans lequel on recycle à l'agglomération au moins  
5 une partie desdites fumées, caractérisé en ce que l'on introduit de l'ammoniac dans lesdites fumées et en ce que l'on recycle lesdites fumées dans une zone de la couche agglomérée dont la température de surface est inférieure à 400°C.
- 10 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit également de l'oxygène dans lesdites fumées.
3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'ammoniac est injecté directement sous forme gazeuse dans  
15 lesdites fumées.
4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'ammoniac est introduit sous forme liquide dans lesdites  
20 fumées.
5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dispose sur ou dans la couche de minerai au moins une substance contenant de l'ammoniac ou susceptible d'en dégager.
- 25 6. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'oxygène est injecté directement sous forme gazeuse dans lesdites fumées.
7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on recycle lesdites fumées dans une zone de la couche  
30 agglomérée dont la température de surface est comprise entre 350°C et 150°C.
8. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on utilise les oxydes de fer et/ou les ferrites de chaux,  
35 présents dans le minerai aggloméré, comme catalyseur des réactions de réduction des oxydes d'azote des fumées.



09400229

7

9. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on règle la quantité d'ammoniac en fonction de la teneur en  $\text{NO}_x$  des fumées, de telle façon que les fumées recyclées présentent, dans la zone de réaction, un rapport molaire  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  compris entre 0,6 et 0,9.

5

10

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 908 222 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.04.1999 Patentblatt 1999/15

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B01D 53/86

(21) Anmeldenummer: 97116106.2

(22) Anmeldetag: 16.09.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(72) Erfinder:

- Pajonk, Günther, Dr.  
96199 Zapfendorf (DE)
- Fischer, Stefan, Dr.  
96215 Lichtenfels (DE)
- Witzel, Frank, Dr.  
96215 Lichtenfels (DE)

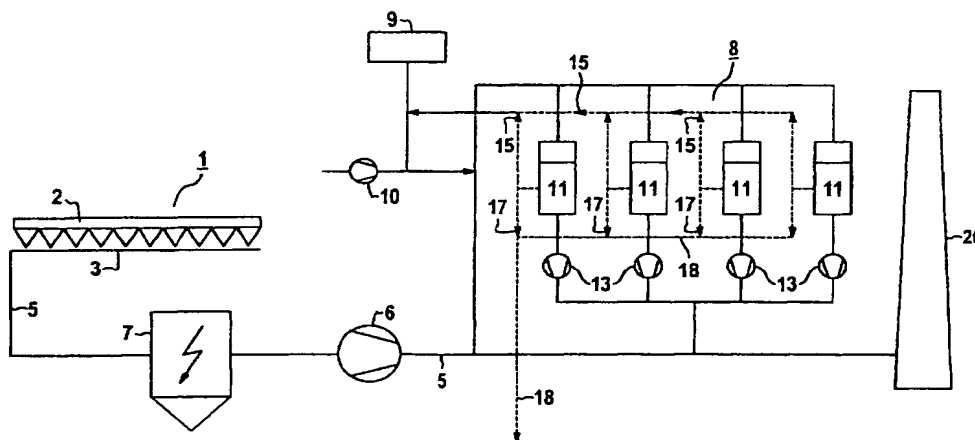
(71) Anmelder:

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
80333 München (DE)

(54) Verfahren zur Niedertemperaturminderung von Dioxinen in einem Abgas einer technischen Anlage

(57) Es wird ein Verfahren zur Niedertemperaturminderung von Dioxinen in einem Abgas einer technischen Anlage (1), insbesondere einer Müllverbrennungsanlage oder einer Sinteranlage, angegeben, wobei dem Abgas ein Dioxine adsorbierender Zuschlagstoff (9) zugegeben wird, welcher gleichzeitig

für die Oxidation der Dioxine katalytisch aktiv ist. Auf diese Weise läßt sich gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Niedertemperaturminderung von Dioxinen die Menge an Zuschlagstoff (9) beträchtlich reduzieren.



EP 0 908 222 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Niedertemperaturminderung von Dioxinen in einem Abgas einer technischen Anlage, insbesondere einer Müllverbrennungsanlage oder einer Sinteranlage, wobei dem Abgas ein Dioxine adsorbierender Zuschlagstoff zugegeben wird.

[0002] Der Begriff "Dioxine" wird dabei als Sammelbegriff für die Gruppe der zyklischen halogenierten aromatischen Polyether verwendet. Hierzu gehören insbesondere die zyklischen Ether (Furane) sowie die zyklischen Diether (die eigentlichen Dioxine). Als besonders toxisch wirkende Vertreter beider Gruppen seien hier die polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) genannt. Insbesondere können Dioxine durch unvollständige Verbrennung entstehen und/oder durch die sogenannte De-Novo-Synthese bei Vorhandensein von organischen Kohlenstoffverbindungen, Alkali- oder Erdalkalichloriden sowie als Katalysatoren wirkende Metallverbindungen beim Abkühlen im Abgas technischer Anlagen neu gebildet werden.

[0003] Ein derartiges Verfahren eignet sich zur Verringerung von Dioxinen im Abgas eines Fossilkraftwerks oder einer Müllverbrennungsanlage, insbesondere auch bei Temperaturen von weniger als 250 °C. Dabei werden die nach Durchführung an sich bekannter Reinigungsverfahren wie saurer Rauchgaswasche, Entstaubung mittels Zyklonen oder Elektrofiltern und katalytischem Abbau von Schadstoffen noch in dem Abgas verbliebenen oder neu gebildeten Dioxine entfernt.

[0004] Das Verfahren wird ebenso angewendet, um Dioxine aus dem mit einer Temperatur von maximal 250 °C vorliegenden Abgas einer Sinteranlage zu entfernen. Eine Sinteranlage ist dabei eine großtechnische Anlage der Hüttentechnik und dient dazu, in feinkörniger oder in feinstaubiger Form vorliegende Metallerze oder Metalle durch Sintern stückig zu machen, um derartige Metalle oder Erze in einem Hochofen verhütten zu können. Da auf diese Weise häufig mit Schmiermitteln oder Bohrhilfsmitteln versetzte Abfälle der metallverarbeitenden Industrie der Verhüttung zugänglich gemacht werden, stellt eine Sinteranlage eine nicht zu unterschätzende Quelle für die Dioxinemission dar.

[0005] Zur Durchführung des Verfahrens wird dem Abgas an geeigneter Stelle ein Dioxine adsorbierender Zuschlagstoff zugegeben, welcher die in dem Abgas enthaltenen Dioxine durch Adsorption an sich bindet. Der beladene Zuschlagstoff wird durch einen entsprechend ausgestatteten Filter dem Abgas an geeigneter Stelle wieder entnommen. So ist es aus W. Weiss: "Minderung der PCDD/PCDF-Emissionen an einer Eisenerzsinteranlage", VDI-Berichte Nr. 1298 (1996), Seiten 249 ff bekannt, dem Abgas einer Sinteranlage nach Durchströmen eines Elektrofilters als Zuschlagstoff eine Mischung aus Kalziumhydroxid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und Kohle in

Form von Herdofenkoks oder Aktivkohle beizugeben, den mit Dioxinen teilweise befrachteten Zuschlagstoff mittels einer Staubfilterung an einem Gewebefilter dem Abgas wieder zu entnehmen und den Zuschlagstoff dem Abgas erneut zuzuführen. Dabei dient die Kohle selbst als ein Adsorptionsmittel für die Dioxine, während das Kalziumhydroxid die Gefahr der Entzündung der Kohle verringert. Nach Abscheidung des Kalkhydrat/Kohle-Gemisches am Gewebefilter wird im Abgas der Sinteranlage eine Minimierung der Dioxine auf unter den zur Zeit in Deutschland gültigen Richtwert von 0,1 ng TE/m<sup>3</sup> (TE = Toxicological Equivalent) erreicht.

[0006] Des weiteren ist aus G. Mayer-Schwinning et al.: "Minderungstechniken zur Abgasreinigung für PCDD/F", VDI-Berichte Nr. 1298 (1996), Seite 191 ff, bekannt, dem Abgas einer Müllverbrennungsanlage nach konventioneller Abgasreinigung mit Hilfe eines Wirbelschichtreaktors als Dioxine adsorbierenden Zuschlagstoff Zeolithe beizugeben. Die sich im Abgas befindlichen, teilweise mit Dioxinen beladenen Zeolithe werden wiederum mittels eines nachgeschalteten Gewebefilters entnommen und dem Wirbelschichtreaktor zugeführt. Auch ist es bekannt, die Zeolithe zusammen mit Kalziumhydroxid dem Abgas zuzugeben. Hierdurch wird erreicht, daß die Dioxinemission der Müllverbrennungsanlage auf Werte unterhalb des Richtwertes verringert wird.

[0007] Durch die Rezirkulation des Zuschlagstoffes wird aufgrund der längeren Verweilzeit im Abgas eine hohe Beladung des Zuschlagstoffes mit Dioxinen erzielt. Nach nur wenigen Zyklen ist jedoch aufgrund der begrenzten Aufnahmekapazität die Adsorptionsfähigkeit des Zuschlagstoffes erschöpft. Der Zuschlagstoff ist verbraucht und muß aus dem Rezirkulationsprozeß entfernt werden. Der mit Dioxinen beladene Zuschlagstoff muß dann nachteiligerweise entweder durch aufwendige Verfahren regeneriert, auf einer Deponie endgelagert oder durch eine thermische Behandlung oder Einbindung in eine Schlacke unschädlich gemacht werden. Gleiches gilt selbstverständlich auch dann, wenn der als Filterstaub abgeschiedene Zuschlagstoff direkt entnommen und nicht rezirkuliert wird. Auch sind sowohl die Zeolithe als auch das bei Verwendung der Kohle als Zuschlagstoff unabdingbare Kalziumhydroxid vergleichsweise teuer, so daß das Einhalten der Emissionswerte für Dioxine einer technischen Anlage mit Hilfe der konventionellen Verfahren mit einem hohen Kostenaufwand verbunden ist.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es daher, die in einem Abgas einer technischen Anlage enthaltenen Dioxine im Niedertemperaturbereich gegenüber dem Stand der Technik wesentlich effektiver und kostengünstiger zu mindern.

[0009] Zur Lösung der Aufgabe wird hierzu ein Verfahren zur Niedertemperaturminderung von Dioxinen in einem Abgas einer technischen Anlage, insbesondere einer Müllverbrennungsanlage oder einer Sinteranlage, angegeben, wobei dem Abgas ein Dioxine adsorbieren-



der Zuschlagstoff zugegeben wird und wobei erfindungsgemäß der adsorbierende Zuschlagstoff zusätzlich für die Oxidation der Dioxine katalytisch aktiv ist.

[0010] Die Erfindung geht dabei von der Überlegung aus, daß aufgrund der dauerhaften Adsorption der Dioxine auf dem Zuschlagstoff auch bei den niedrigen Abgastemperaturen von unterhalb 250 °C eine katalytische Aktivität des Zuschlagstoffs zur Zersetzung der Dioxine ausgenutzt werden kann. Die Adsorption eines zu zersetzenden Stoffes auf einem Katalysator ist nämlich bekanntermaßen eine der Grundvoraussetzungen für den katalytischen Stoffabbau.

[0011] Die auf dem Zuschlagstoff adsorbierten Dioxine werden bereits während der Verweilzeit des Zuschlagstoffes im Abgas durch dessen katalytische Aktivität zu einfachen Verbindungen wie beispielsweise Halogenwasserstoff, Kohlendioxid und Wasser abgebaut. Hierbei kann sowohl das Abgas selbst oder noch in dem Abgas vorhandene sauerstoffhaltige organische Verbindungen als Sauerstoffspender dienen. Die Abbauprodukte desorbieren vom Zuschlagstoff, so daß dieser wieder zur Adsorption von Dioxinen zur Verfügung steht. Die Lebensdauer eines derartigen Zuschlagstoffes ist damit nicht durch die Befrachtung mit Dioxinen sondern nur durch die Beladung mit sonstigen im Abgas enthaltenen Fremdstoffe limitiert.

[0012] Gegenüber einem Zuschlagstoff, der lediglich Dioxine adsorbiert, weist daher ein Zuschlagstoff, der gleichzeitig katalytisch aktiv ist, eine wesentlich längere Lebensdauer auf und kann infolgedessen in einem Rezirkulationsprozeß wesentlich öfter dem Abgas wieder zugeführt werden.

[0013] Die Erfindung bietet daher den Vorteil, daß sich eine effektive Minderung der Dioxine im Niedertemperaturbereich mit einer wesentlich geringeren Menge des Zuschlagstoffes erreichen läßt, als dies bei den bekannten Verfahren der Fall ist. Auf diese Weise können die anfallenden Kosten beträchtlich verringert werden. Durch die längere Lebensdauer des katalytisch aktiven Zuschlagstoffes wird zudem die zu entsorgende Menge des unbrauchbar gewordenen Zuschlagstoffes verringert, so daß auch weniger Entsorgungskosten anfallen.

[0014] Der Zuschlagstoff selbst kann durch eine entsprechende Dosiereinrichtung einfach in das Abgas eingebracht und durch Staubabscheidung an einem geeigneten Filter, beispielsweise einem Gewebefilter oder einem Elektrofilter, dem Abgas wieder entnommen werden. Ebenso ist es auch vorstellbar, daß anstelle der Dosiereinrichtung der katalytisch aktive Zuschlagstoff mittels eines Wirbelschichtreaktors mit dem durchströmenden Abgas verwirbelt und dadurch vermischt wird.

[0015] Der katalytisch aktive Zuschlagstoff kann nach einmaligem Durchgang bereits endgültig entnommen oder erneut dem Abgas zurückgeführt werden.

[0016] In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung wird als Zuschlagstoff wenigstens ein Oxid wenigstens eines der Elemente der Gruppe, welche die Übergangs-

metalle sowie Aluminium, Zinn und Silizium enthält, in Pulverform mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 30 m<sup>2</sup>/g zugegeben. Dabei kann insbesondere eine Mischung der Oxide, ein Mischoxid oder ein Kopräzipitat der Oxide zugegeben werden. Aufgrund der vergleichsweise hohen spezifischen Oberfläche weisen derartige Oxide eine hohe Adsorptionsfähigkeit für Dioxine auf. Gleichzeitig wirken derartige Oxide bekanntermaßen als Katalysatoren für die Oxidation der Dioxine. Die hohe spezifische Oberfläche läßt sich dabei durch bekannte Herstellungsverfahren erzielen. Auch sind viele dieser Oxide mit einer derartigen, vergleichsweise hohen spezifischen Oberfläche bereits im Handel käuflich zu erwerben. Die Adsorptionsfähigkeit der Oxide wird weiter verbessert, wenn die spezifische Oberfläche mehr als 100 m<sup>2</sup>/g beträgt.

[0017] Eine besonders hohe katalytische Aktivität und Adsorptionsfähigkeit weist ein pulverförmiger Zuschlagstoff aus Titandioxid der Anatas-Modifikation mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 100 m<sup>2</sup>/g auf. Die hohe katalytische Aktivität des Titandioxids zum Abbau von Dioxinen wird beispielsweise bereits in herkömmlichen Katalysatoren ausgenutzt. Günstig für die katalytische Aktivität wirken darüber hinaus Mischoxide auf der Basis von Titan, Wolfram, Molybdän und Vanadium.

[0018] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird als Zuschlagstoff ein Zeolith beigegeben, welcher mit wenigstens einem Metall aus der Gruppe der Übergangsmetalle dotiert ist. Die Dotierung geschieht dabei über ein redoxaktives Metallion. Ein derartiger Zeolith, d.h. ein kristallines Gerüstaluminosilikat mit charakteristischen Mikroporen, weist eine besonders hohe Adsorptionsfähigkeit unter anderem für Dioxine auf. Ein derartiger Zeolith kann sowohl ein natürlicher Zeolith wie beispielsweise Mordenit sein, oder ein synthetischer Zeolith, wie ein durch Dealuminierung eines Y-Zeoliths hergestellter DAY-Zeolith. Unter einem Y-Zeolith wird dabei ein Zeolith verstanden, wobei ein Porensystem in Form eines Käfigs ausgebildet ist. Durch die Dotierung des Zeoliths mit einem Metall der Übergangsmetalle wird ein hochreaktive Adsorptionszentrum für Dioxine geschaffen.

[0019] In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung wird der Zuschlagstoff in Form einer Suspension beigegeben. Die Suspension, d.h. eine Aufschlämmung des Zuschlagstoffes oder der genannten Oxide in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, wird dabei durch eine entsprechend ausgestaltete Düse in das vergleichsweise heiße Abgas eingedüst, wobei das Lösungsmittel verdampft. Nach der Verdampfung des Lösungsmittels verbleibt der Zuschlagstoff fein verteilt in staubförmiger Form mit einer hohen spezifischen Oberfläche in dem Abgas.

[0020] Für die Dioxinminderung im Niedertemperaturbereich ist es weiterhin vorteilhaft, dem Abgas zusätzlich zum Zuschlagstoff Kohle beizugeben. Die Kohle kann dabei in Form von Herdofenkoks oder in Form von Aktivkohle vorliegen. Die Kohle dient dabei zusätzlich

als ein Adsorptionsmittel für die im Abgas enthaltenen Dioxine. Dabei verringern die genannten katalytisch aktiven Zuschlagstoffe die Gefahr einer Selbstentzündung der Kohle nach Zufuhr derselbigen in das Abgas.

[0021] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand einer Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigt die Zeichnung schematisch eine Niedertemperaturminderung der Dioxine im Abgas einer Sinteranlage.

[0022] In der Zeichnung ist eine Sinteranlage 1 mit einem Sinterband 2 und einer Abgasabsaugung 3 dargestellt. Das in der Abgasabsaugung 3 gesammelte Abgas der Sinteranlage 1 wird in eine Abgasleitung 5 geleitet. Hierzu erzeugt ein Sauggebläse 6 den erforderlichen Unterdruck. Zur Staubabscheidung aus dem Abgas ist hierbei ein Elektrofilter 7 in der Abgasleitung 5 angeordnet.

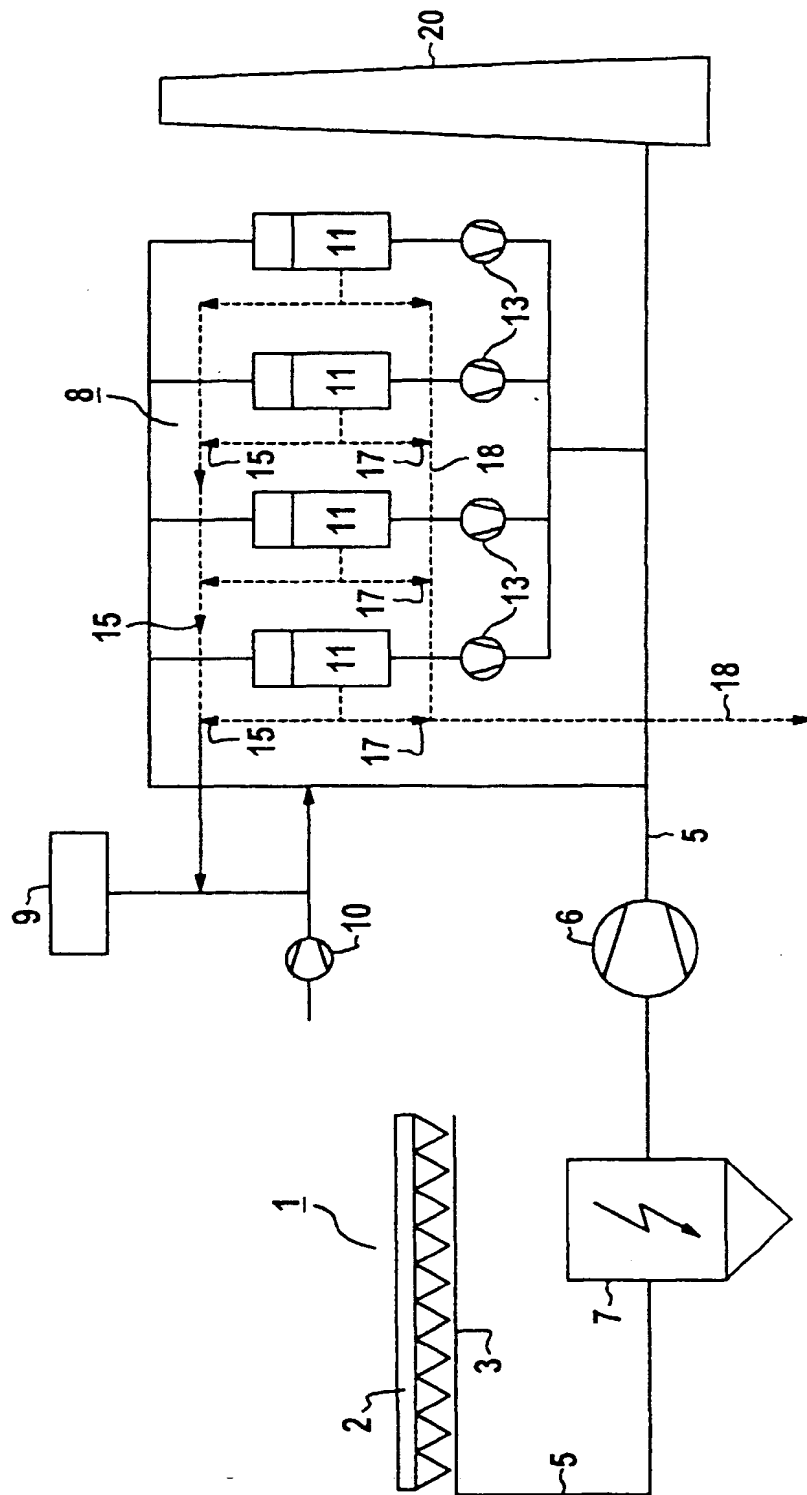
[0023] Im Anschluß an den Elektrofilter 7 ist in einem Bypass der Abzugsleitung 5 eine Filteranlage 8 angeordnet. Dabei wird dem der Filteranlage 8 zuströmenden Abgas als Zuschlagstoff 9 eine Mischung aus Aktivkohle und pulverförmigem Titandioxid der Anatas-Modifikation mit einer vergleichsweise hohen spezifischen Oberfläche von 100 m<sup>2</sup>/g zugegeben. Die Zugabe des Zuschlagstoffs 9 erfolgt dabei pneumatisch mittels eines Verdichters 10. Das mit dem Zuschlagstoff 9 befrachtete Abgas durchströmt anschließend die Filteranlage 8, welche eine Anzahl von parallel angeordnete Gewebefiltern 11 mit daran angeschlossenen Sauggebläsen 13 umfaßt. In diesen Gewebefiltern 11, welche aus eine Reihe von Filterschläuchen bestehen, wird der Zuschlagstoff 9 als Filterstaub abgeschieden. Der Filterstaub wird dann teilweise - angedeutet durch den Pfeil 15 - wieder dem Abgasstrom zugeführt und teilweise - angedeutet durch den Pfeil 17 - dem Reinigungsprozeß mittels einer Filterstaubentnahme 18 entzogen. Die Entnahme des Zuschlagstoffes 9 mittels der Filterstaubentnahme 18 geschieht dabei entweder kontinuierlich oder im off-line-Betrieb der Filteranlage 8. Das die Filteranlage 8 verlassende Reingas wird schließlich über einen Kamin 20 in die Umgebung geleitet.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Niedertemperaturminderung von Dioxinen in einem Abgas einer technischen Anlage (1), insbesondere einer Müllverbrennungsanlage oder einer Sinteranlage, wobei dem Abgas ein Dioxine adsorbierender Zuschlagstoff (9) zugegeben wird,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß der Zuschlagstoff (9) zusätzlich für die Oxidation der Dioxine katalytisch aktiv ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß als Zuschlagstoff (9) wenigstens ein Oxid wenigstens eines Elements der Gruppe, welche die Übergangsmetalle sowie

Aluminium, Zinn und Silizium enthält, in Pulverform mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 30 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von mehr als 100 m<sup>2</sup>/g, zugegeben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß als Zuschlagstoff (9) ein pulverförmiges Titandioxid der Anatas-Modifikation mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 100 m<sup>2</sup>/g zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß der Zuschlagstoff (9) außer dem Titandioxid weitere oxidische Komponenten von Wolfram, Molybdän und/oder Vanadium umfaßt.
5. Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß als Zuschlagstoff (9) ein Zeolith beigegeben wird, welcher mit wenigstens einem Metall aus der Gruppe der Übergangsmetalle dotiert ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß der Zuschlagstoff (9) in Form einer Suspension beigegeben wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß dem Abgas zusätzlich zum Zuschlagstoff (9) Kohle beigegeben wird.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 11 6106

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |  |   |
|--|---|--|---|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch                              | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| X<br>A   | DE 195 04 597 A (BASF)<br>* das ganze Dokument *<br>---                             | 1-6<br>7                                       | B01D53/86                               |
| X  | EP 0 645 172 A (CHEMCAT CORPORATION)<br>* das ganze Dokument *<br>---               | 1-7  |   |
| A  | US 5 227 356 A (KLAUS HESS ET AL.)<br>* Ansprüche *<br>---                          | 1-7  |   |
| A  | EP 0 514 682 A (BASF)<br>* das ganze Dokument *<br>---                              | 1-7  |   |
| A  | EP 0 470 659 A (METALLGESELLSCHAFT)<br>* das ganze Dokument *<br>---                | 1-7  |   |
| A  | EP 0 559 071 A (BASF)<br>* das ganze Dokument *<br>-----                            | 1-7  |   |
|  |   |  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)    |
|  |   |  | B01D                                    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |   |  |   |
| Recherchenort<br>DEN HAAG  |   | Abschlußdatum der Recherche<br>6. Februar 1998 | Prüfer<br>Bogaerts, M                   |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : nichtschriftliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br/>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |   |  |   |

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)